

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**Термодинамические характеристики процесса
адсорбции ионов никеля и меди на модифицированных
сорбентах на основе бентонита**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 413 группы
направления 040301 – Химия

Института химии

Плужниковой Ксении Владимировны

Научный руководитель
д.х.н., профессор

И.А. Казаринов

Зав. кафедрой
доктор хим. наук, профессор

И.А. Казаринов

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

Важной проблемой во всём мире, а также и в России, становится проблема загрязнения гидросферы сточными водами. Решение этой проблемы имеет особое значение для Саратовской области, так как каждый год общий объем сточных вод, сбрасываемых в поверхностные водные объекты, составляет более 200 млн. м³, из них неочищенных и сильно загрязненных ~112млн. м³. В настоящее время загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами признаётся одной из главных проблем экологии и здоровья населения России.

Распространение загрязняющих веществ в объектах окружающей природной среды приобрело глобальные масштабы. Ионы тяжелых металлов относятся к приоритетным веществам, загрязняющих биосферу и обладающих токсичностью при низких концентрациях. Главным антропогенным источником поступления ионов тяжёлых металлов в окружающую среду являются гальванические производства. Проблема очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов существует во многих отраслях промышленности, особенно сейчас, когда мировое сообщество стоит на грани экологического кризиса. В связи с вышеизложенным, актуальность работы заключается в исследовании и разработке простых и технологичных способов очистки загрязненных вод промышленных предприятий от ионов тяжёлых металлов.

Простым и эффективным методом очистки воды является сорбционный. Данный метод обладает рядом достоинств. Эффективность сорбционной очистки достигает порядка 90% и зависит от химической природы сорбента, величины сорбционной поверхности и ее доступности, от химического строения вещества и химической формы его нахождения в водной среде.

Целью данного исследования является изучение сорбционной способности модифицированных сорбентов на основе бентонита,

химического состава, структуры, а также физико-механических и термодинамических характеристик процесса адсорбции.

В связи с данной целью, задачи исследования следующие:

- получение эффективных сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксикомплексами железа и алюминия, методом «соосаждения»;
- изучение физико-химических свойств природного бентонита и модифицированных на его основе сорбентов;
- изучение сорбционной способности сорбентов статическим и динамическим методами;
- изучение термодинамики процесса адсорбции на природных и модифицированных бентонитах.

Данная работа состоит из трех глав.

Глава 1: Литературный обзор.

Глава 2: Методики выполнения экспериментов.

Глава 3: Полученные результаты и их обсуждение.

Основное содержание работы

Наиболее используемыми сорбентами для очистки воды служат глинистые породы. Механизм сорбции загрязненной из воды на глинистых материалах сложен и включает вандерваальсовы и кулоновские взаимодействия частиц.

Высокую сорбционную способность глинистых минералов определяют высокая удельная поверхность, малый размер частиц, а также ионообменные свойства. Увеличению адсорбционной ёмкости способствует возможность активации и модифицирования природных глин, обогащённых монтмориллонитом, щелочами, солями и кислотами, а также термическая обработка с различной комбинацией и продолжительностью действия.

Такие свойства как дешевизна, доступность, экологичность, долговечность и прочность дают преимущества бентонитам перед другими сорбентами. Бентонит обладает хорошими гидроизоляционными свойствами, поэтому применим в огромном количестве сфер. Кроме этого, отмечается, что в состоянии покоя бентонит способен разжижаться, тогда, как при использовании его плотность существенно сгущается. Это и объясняет широкую сферу применения глины данного вида. Тем не менее, 24% общего объёма добычи глин используется традиционно как сорбент.

Бентонит – природные образования, которые относят к классу алюмосиликатов, имеют высокую дисперсность, и, вследствие этого, большую удельную поверхность, а также обладают достаточно высокой сорбционной способностью.

Монтмориллонит в природе самостоятельно существовать не может из-за того, что поверхность его пакета электростатически заряжена. Положительно заряженные ионы компенсируют отрицательный заряд и притягивают следующий пакет. В результате возникает глинистая частица и далее агрегат глинистых частиц. В промежутке между пакетами монтмориллонита находятся катионы металлов (Na^{+1} , Li^{+1} , Ca^{+2} , K^{+1} , Mg^{+2}), которые уравнивают отрицательный заряд слоев.

Химические свойства бентонитов зависят от типа межслоевого комплекса, числа катионов, замещённых в слое монтмориллонита, а также от упорядоченности кристаллической структуры. Физико-механические свойства сорбентов определяются особенностями привитых функциональных групп, которые состоят из фиксированных и обменных ионов, а также прочностью связей в макромолекулярном каркасе. Различия минерального состава образцов, а также в структурных и кристаллохимических особенностях обуславливают различия в физических свойствах породообразующего монтмориллонита.

Процесс сорбции ионов тяжелых металлов на поверхности алюмосиликатов может происходить в трех различных формах: в виде внутрисферных комплексов (специфическая адсорбция), в виде внешнесферных комплексов (неспецифическая адсорбция) и в диффузном слое.

Физическая адсорбция приводит к достаточно большому изменению свойств микропористого сорбента, внутри пор которого действует адсорбционное поле. Оно «навязывает» адсорбированному веществу свою структуру. Микропористые сорбенты являются активными участниками адсорбционного процесса, а не инертными носителями. Эти особенности микропористой системы адсорбентов резко меняют свойства вещества, находящегося в адсорбированном состоянии.

Энергия Гиббса и значение энтальпии адсорбции имеют отрицательные значения $\Delta G_{\text{адс}} < 0$, $\Delta H_{\text{адс}} < 0$, так как адсорбция — самопроизвольный процесс.

При протекании адсорбции из газовой, жидкой фазы на поверхность жидкой или твердой фазы происходит упорядочение адсорбированных частиц. Отсюда можно сделать вывод, что при увеличении температуры энергия Гиббса системы возрастает, и при некоторой температуре T_p наступает равновесие. В это время скорость адсорбции равна скорости десорбции. При этом $\Delta G_{\text{адс}} = 0$ и $T_p \Delta S_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}}$.

Уравнение изотермы Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_p}{(1 + K \cdot C_p)},$$

где A_{∞} – предельная мономолекулярная адсорбция (емкость монослоя), мг/г;

c – равновесная концентрация, мг/л;

K – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию сорбции, л/моль.

Константы сорбции и емкость сорбента A_{∞} рассчитывают графическим путем с использованием уравнения Ленгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C_p}$$

Графическая зависимость $1/A = f(1/C)$ выражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый от оси ординат, определяет величину, обратную емкости монослоя $1/A_{\infty}$. Тангенс угла наклона прямой позволяет найти константу адсорбционного равновесия K :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{A_{\infty} \cdot K},$$

$$K = \frac{1}{A_{\infty} \cdot \operatorname{tg} \alpha}$$

Необходимо отметить, что константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра K характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа адсорбционного равновесия.

При построении изотерм сорбции по Ленгмюру в координатах $1/A=f(1/C)$, можно найти следующие величины - изменение энтальпии (ΔH) и энергии Гиббса (ΔG) процесса сорбции, а также максимальную емкость сорбента (A_{∞}).

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{K_2}{K_1}}{T_2 - T_1}$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

Из значений ΔH и ΔG рассчитывается изменение энтропии сорбционного процесса ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Положительные значения ΔH и отрицательные ΔG , уменьшающиеся с ростом температуры, свидетельствуют о том, что процесс сорбции тяжёлых металлов на природной глине носит эндотермический характер и более предпочтителен при повышенных температурах. Но при не высоких температурах, при повышении температуры ΔH имеют отрицательное значение, что характерно для экзотермического протекания процесса.

МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе исследовались следующие сорбенты, полученные на основе природного бентонита:

- Природный бентонит Саригюхского месторождения (Иждеванский район), Республика Армения – обр. 1;
- исходный бентонит гранулированный методом экструзии глиняного «теста» (либо методом вихревой накатки) отожжённый при 550°C, в инертной атмосфере аргона – обр. 1_ГО;
- исходный бентонит, модифицированный полигидроксикомплексами железа (III) по методу «соосаждения» (5 ммоль $[\text{Fe}^{3+}]$ /г бентонита): обр. Fe_МБ;
- обр. Fe_МБ, отожжённый
- обр. Fe_МБ, гранулированный методом при $t=550^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере – обр. Fe_МБО; экструзии и отожжённый при 550°C в инертной атмосфере –обр. Fe_МБГО;
- исходный бентонит, модифицированный полигидроксикомплексами алюминия (III) по методу «соосаждения» (5 ммоль $[\text{Al}^{3+}]$ /г бентонита) – обр. Al_МБ;
- обр. Al_МБ, гранулированный методом экструзии и отожжённый при 550°C

в инертной атмосфере – обр. Al _МБГО.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что сорбенты на основе природного бентонита являются алюмосиликатами. Увеличение концентрации модифицирующего компонента приводит к повышению концентрации соответствующего элемента в образце бентонита. Это повышение происходит в результате замещения обменных катионов глины.

Модифицирование бентонита приводит к увеличению числа микро- и мезопор и к уменьшению числа макропор в сравнении с исходным бентонитом. Большая часть пор всех модифицированных образцов приходится на поры размером 1.5-4.0 нм (более 60%).

Образец	$S_{уд}$ м ² /г	$V_{пор}$ см ³ /г	Распределение пор по радиусам, %			
			1.5-2.0 нм	2.0-4.0 нм	4.0-8.0 нм	более 8 нм
Обр.1	51	0.061	9	21	21	49
Обр. 1_ГО	37	0.092	6	16	23	55
Обр. Fe_МБ	172	0.125	23	47	18	12
Обр. Fe_МБГО	101	0.114	21	42	21	16
Обр. Al_МБ	86	0.122	22	46	19	13
Обр. Al_МБГО	62	0.112	21	43	20	16

Таблица – Основные характеристики пористой структуры сорбентов

При изучении термодинамических характеристик процесса адсорбции можно сделать следующие выводы: $\Delta G_{адс} < 0$ – свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции, значение энтальпии (ΔH), также имеет отрицательное значение, что говорит о протекании экзотермического процесса сорбции (процесс с выделением тепла).

Абсолютные значения ΔH незначительно отличаются друг от друга и могут зависеть от природы металла и от сорбента. Теплота адсорбции для всех образцов сорбентов находится в интервале характерном для физической адсорбции. При физической адсорбции возникают ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента.

Поведение структурной (энтропийной) составляющей адсорбции является специфическим. Чаще всего на твердых сорбентах значение $T\Delta S$ – отрицательное, это связано с упорядочением ионов сорбтива на поверхности сорбента [27]. Для исследуемых сорбентов во всех случаях изменения структурной составляющей связаны с её положительными значениями ($T\Delta S > 0$). Это может быть обусловлено «разрыхляемостью» поверхностных слоев в порах сорбента, т.е. при взаимодействии ионов металлов с активными участками поверхности происходит разупорядоченность диполей воды. В практике такие эффекты встречаются довольно редко. В отличие от сорбентов с твердым каркасом, слоистая структура бентонита может самопроизвольно расширяться и сжиматься (под действием тех или иных факторов), а также могут происходить сдвиги активных участков контактирующих слоев.

При модифицировании бентонита увеличивается сорбционная ёмкость, по сравнению с исходным бентонитом. Предельная адсорбция ионов меди (II) на модифицированных сорбентах достигает (4,0-6,5) мг/г, в то время как для исходного бентонита она составляет (1,9-2,9) мг/г. Предельная адсорбция ионов никеля (II) на модифицированных сорбентах достигает величин (4,0-5,3) мг/г, в то время как для природного - (2,1-3,4) мг/г. Установлено, что модифицирование бентонита соединениями алюминия по методу «соосаждения» показывает большие значения сорбционной ёмкости полученных сорбентов по сравнению с образцами, модифицированными соединениями железа (III).

ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические свойства природного бентонита и сорбентов на его основе. Установлено, что модифицирование природного бентонита полигидрокомплексами железа (III) и алюминия по методу «соосаждения» приводит к изменению их химического состава, структурных и сорбционных свойств. Установлено, что сорбенты на основе природного бентонита являются алюмосиликатами. Увеличение концентрации модифицирующего компонента приводит к повышению концентрации соответствующего элемента в образце бентонита.

2. Установлено, что модифицированные сорбенты на основе природного бентонита являются мелкопористыми (наноструктурными) объектами с преобладанием пор размером 1.5–4.0 нм, величина удельной поверхности составляет 60-180 м²/г.

3. Результаты измерений насыпной массы навесок сорбентов показали, что насыпная масса для образцов 1_ГО (гранулированный методом экструзии глиняного «теста») и обр. 1_ГО (гранулированный методом вихревой накатки) не превышают максимально допустимые значения ($\gamma=1,4$ г/см³).

4. Показано, что модифицирование бентонита соединениями железа (III) и алюминия приводит к увеличению сорбционной емкости полученных сорбентов по отношению к катионам никеля (II) и меди (II).

5. Фильтрационный анализ показал, что Al_МБГО сорбент эффективно извлекает из модельного раствора ионы никеля по сравнению с обр.1_ГО.

6. При изучении термодинамических характеристик процесса, можно сделать ряд выводов. Значение энергии Гиббса является отрицательной величиной, что говорит о том, что процесс самопроизвольный. Значение энтальпии (ΔH) также имеет отрицательное значение, что говорит о протекании экзотермического процесса (процесс с выделением тепла). Для исследуемых сорбентов во всех случаях изменения структурной составляющей (энтропии) связаны с её положительными значениями ($T\Delta S > 0$). Это может быть обусловлено «разрыхляемостью» поверхностных

слоев в порах сорбента, т.е. при взаимодействии ионов металлов с активными участками поверхности происходит разупорядоченность диполей воды.